



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 44 42 050 A 1

21 Aktenzeichen: P 44 42 050.1
22 Anmeldetag: 25. 11. 94
43 Offenlegungstag: 30. 5. 96

51 Int. Cl.⁶:
C07 F 7/00
C 07 F 7/08
C 07 F 7/12
C 07 F 7/22
C 07 F 7/30
C 07 F 9/547
C 07 F 9/6561
C 07 F 1/02
H 05 B 33/14
C 07 D 413/14
// C07D 521/00
(C07D 413/14,
271:10)C07D 307:38

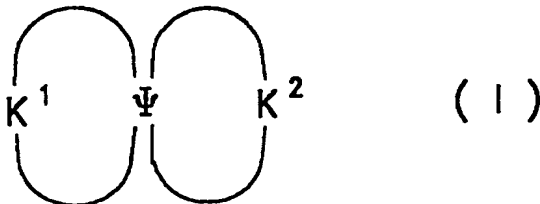
DE 44 42 050 A 1

71 Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

72 Erfinder:
Kreuder, Willi, Dr., 55126 Mainz, DE; Lupo, donald,
Dr., 65817 Eppstein, DE; Salbeck, Josef, Dr., 65779
Kelkheim, DE; Schenk, Hermann, Dr., 65719
Hofheim, DE; Stehlin, Thomas, Dr., 65830 Kriftel, DE

54 Heterospiroverbindungen und ihre Verwendung als Elektrolumineszenzmaterialien

57 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Heterospiro-
verbindungen der Formel (I),



wobei

Ψ ein Element der 4. Hauptgruppe des Periodensystems mit Ausnahme von Kohlenstoff bedeutet und K^1 und K^2 unabhängig voneinander konjugierte Systeme bedeuten, in Elektrolumineszenzvorrichtungen.
Die Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln, verbesserte Filmbildungseigenschaften und eine deutlich verringerte Tendenz zur Kristallisation aus.

DE 44 42 050 A 1

Es besteht ein hoher industrieller Bedarf an großflächigen Festkörper-Lichtquellen für eine Reihe von Anwendungen, überwiegend im Bereich von Anzeigeelementen, der Bildschirmtechnologie und der Beleuchtungstechnik. Die an diese Lichtquellen gestellten Anforderungen können zur Zeit von keiner der bestehenden Technologien völlig befriedigend gelöst werden.

Als Alternative zu herkömmlichen Anzeigeelementen, wie Glühlampen, Gasentladungslampen und nicht selbstleuchtenden Flüssigkristallanzeigeelementen, sind bereits seit einiger Zeit Elektrolumineszenz(EL)materialien und -vorrichtungen, wie lichtemittierende Dioden (LED), bekannt.

Elektrolumineszenzmaterialien sind Stoffe, die befähigt sind, beim Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen. Das physikalische Modell zur Beschreibung dieses Effektes basiert auf der strahlenden Rekombination von Elektronen und Elektronenlücken ("Löchern"). Bei lichtemittierenden Dioden werden die Ladungsträger über die Kathode bzw. Anode in das Elektrolumineszenzmaterial injiziert.

Elektrolumineszenzvorrichtungen enthalten ein Lumineszenzmaterial als lichtemittierende Schicht.

Allgemein sind Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen beispielsweise beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A9, 5th Ed. VCH Verlag 1987 und der dort zitierten Literatur. Neben anorganischen Stoffen, wie ZnS/Mn oder GaAs, sind auch organische Verbindungen als EL-Materialien bekannt geworden.

Eine Beschreibung von EL-Vorrichtungen, die niedermolekulare organischen EL-Materialien enthalten, findet sich beispielsweise in US 4,539,507.

Nachteile dieser niedermolekularen organischen Materialien sind beispielsweise die ungenügenden Filmbildungseigenschaften und eine ausgeprägte Tendenz zur Kristallisation.

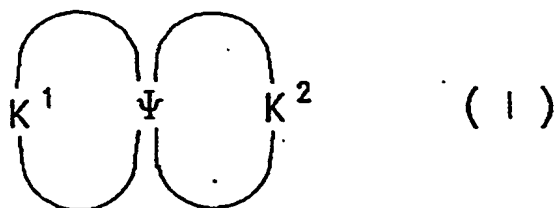
In jüngerer Zeit sind auch Polymere als EL-Materialien beschrieben worden (siehe z. B. WO-A 90/13148). Jedoch ist die Lichtausbeute (Quanteneffizienz) bei diesen Stoffen beträchtlich geringer als bei den niedermolekularen Verbindungen.

Wünschenswert war es, EL-Materialien zu finden, die gute Lichtausbeuten zeigen und gleichzeitig zu dünnen homogenen Filmen verarbeitbar sind, die eine geringe Kristallisationsneigung aufweisen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich Heterospiroverbindungen in hervorragender Weise als EL-Materialien eignen. Spiroverbindungen sind gekennzeichnet durch mindestens ein vierbindiges Spiroatom, das zwei Ringsysteme miteinander verknüpft. Dies wird im Handbook of Chemistry and Physics, 62nd ed. (1981-2), S. C-23 bis 25 ausgeführt.

Einzelne Verbindungen dieser Art sind beispielsweise in US-A 5,026,894, J. M. Tour et al J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 5662 und J. M. Tour et al Polym. Prepr. (1990) 408 als Verknüpfungselemente für polymere, organische Halbleiter beschrieben und wurden als Materialien für molekulare Elektronik vorgeschlagen. Über eine mögliche Verwendung als EL-Materialien wird jedoch nichts gesagt.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Heterospiroverbindungen der allgemeinen Formel (I),



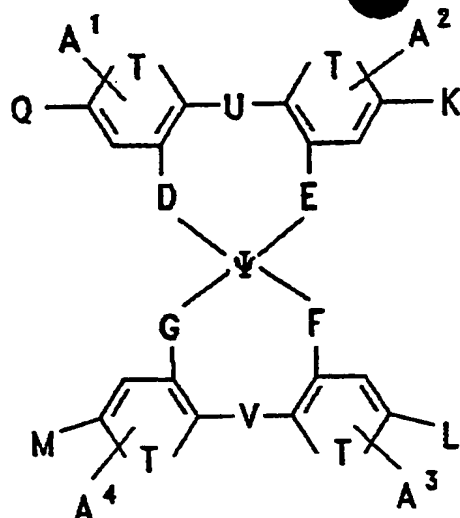
wobei

Ψ ein Element der 4. Hauptgruppe des Periodensystems mit Ausnahme von Kohlenstoff bedeutet, vorzugsweise Sn, Ge oder Si, besonders bevorzugt Ge oder Si, und

K¹ und K² unabhängig voneinander konjugierte Systeme bedeuten, in Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln, verbesserte Filmbildungseigenschaften und eine deutlich verringerte Tendenz zur Kristallisation aus. Dadurch wird die Herstellung von Elektrolumineszenzvorrichtungen erleichtert und ihre Lebensdauer erhöht. Die Emissionseigenschaften der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen können durch die Wahl geeigneter Substituenten über den ganzen Bereich des sichtbaren Spektrums eingestellt werden. Darüberhinaus erlaubt die kovalent gebundene Anordnung der zwei Teile der Spiroverbindung einen molekularen Aufbau in der Weise, daß bei beiden Hälften des Moleküls unabhängig bestimmte Eigenschaften eingestellt werden können. So kann die eine Hälfte z. B. Ladungstransport- oder Ladungsinjektionseigenschaften besitzen, während die andere lichtemittierende Eigenschaften besitzt. Die durch die kovalente Anknüpfung fixierte räumliche Nähe der beiden Hälften ist dabei günstig für die Energieübertragung (siehe z. B. B. Liphardt, W. Lüttke, Liebigs Ann. Chem. 1981, 1118).

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind Heterospiroverbindungen der Formel (II),



(III)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Ψ ist Si, Ge, Sn;

D, E, F, G sind gleich oder verschieden $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$ oder eine chemische Bindung;

U, V sind gleich oder verschieden $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$, $-\text{SiR}^1\text{R}^2-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CR}^4=\text{CR}^5$ oder chemische Bindung, mit der Maßgabe, daß entweder U oder V $-\text{CR}^1=\text{CR}^2-$ oder chemische Bindung ist;

T ist $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$, $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{CA}^5=\text{CA}^6-$, $-\text{CH}=\text{CA}^7-$, vorzugsweise $-\text{CH}=\text{CH}-$;

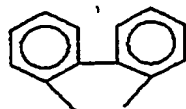
K, L, M, Q sind gleich oder verschieden, cyclische oder acyclische Kohlenwasserstoffreste, die auch Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff und/oder Schwefel, enthalten können und durch konjugierte Elektronensysteme gekennzeichnet sind;

A^1 , A^2 , A^3 , A^4 können gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie K, L, M, Q haben oder sind Wasserstoff, Fluor oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 15 C-Atomen, der auch Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff, Silicium oder Fluor enthalten kann; vorzugsweise eine lineare, verzweigte und/oder Cyclen enthaltende Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylloxycarbonylgruppe, $-\text{CF}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NR}^6\text{R}^7$, $-\text{Ar}$ oder $-\text{O}-\text{Ar}$;

R^1 , R^2 , R^3 sind gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei R^1 und R^2 zusammen auch einen gegebenenfalls substituierten Ring bilden können;

R^4 , R^5 haben, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie R^1 , R^2 , R^3 oder sind Fluor oder $-\text{CF}_3$;

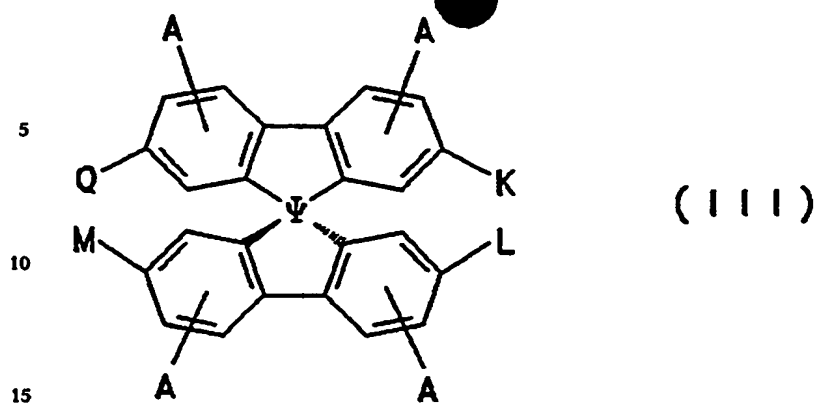
R^6 , R^7 sind gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 C-Atomen, der aliphatisch oder aromatisch, linear oder verzweigt sein kann und auch alicyclische Elemente enthalten kann, vorzugsweise Methyl, Ethyl, t-Butyl, cyclo-Hexyl, 3-Methylphenyl; oder R^6 und R^7 bilden zusammen einen Cyclus, vorzugsweise



Ar ist ein aromatischer Rest mit bis zu 22 C-Atomen, vorzugsweise Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, wobei jede dieser aromatischen Reste mit einem oder zwei Gruppe R^4 , R^5 substituiert sein kann;

Q und A^1 , K und A^2 , L und A^4 , M und A^3 können auch jeweils zu einem Ring zusammengeschlossen sein, der gesättigt, partiell ungesättigt oder maximal ungesättigt sein kann, wobei bevorzugt ein anelliert aromatisches Ringsystem vorliegt.

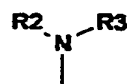
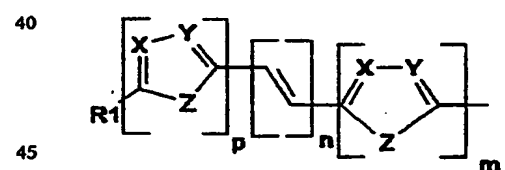
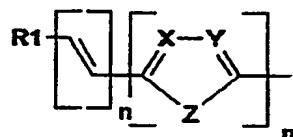
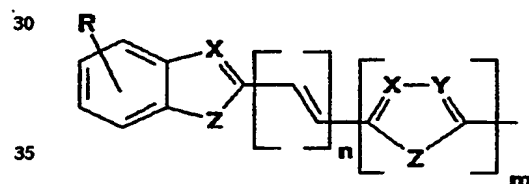
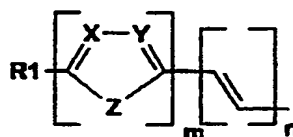
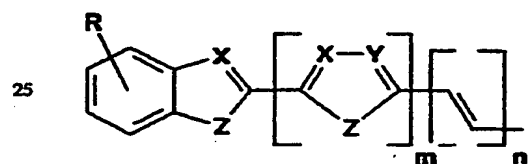
Besonders bevorzugt sind Heterospirobifluorenderivate der Formel (III).



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Ψ ist Si oder Ge;

K, L, M, Q, A sind gleich oder verschieden



und A kann auch, gleich oder verschieden die gleichen Bedeutungen wie R haben;

R kann, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie K, L, M, Q haben oder ist -H, eine lineare oder verzweigte Alkyl, Alkoxy oder Estergruppe mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 15, besonders bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, -CN, -NO₂, -NR²R³, -Ar oder -O-Ar;

Ar ist Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, wobei jede dieser Gruppen einen oder zwei Reste R tragen kann,

m, n, p sind 0, 1, 2 oder 3;

X, Y sind gleich oder verschieden CR, N;

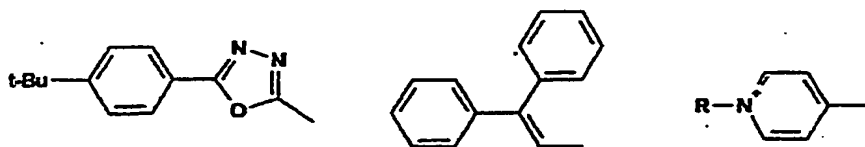
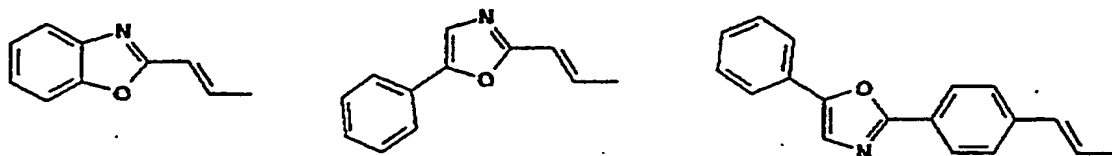
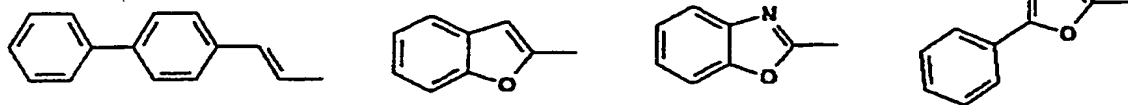
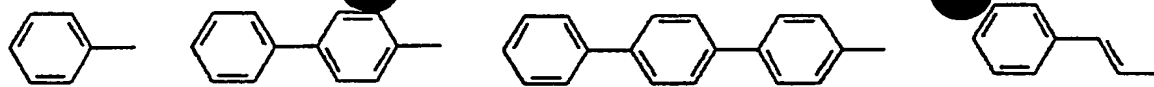
Z ist -O-, -S-, -NR¹-, -CR¹R⁴-, -CH=CH-, -CH=N-;

R¹, R⁴ können, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie R haben;

R², R³ sind gleich oder verschieden H, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, -Ar, 3-Methylphenyl.

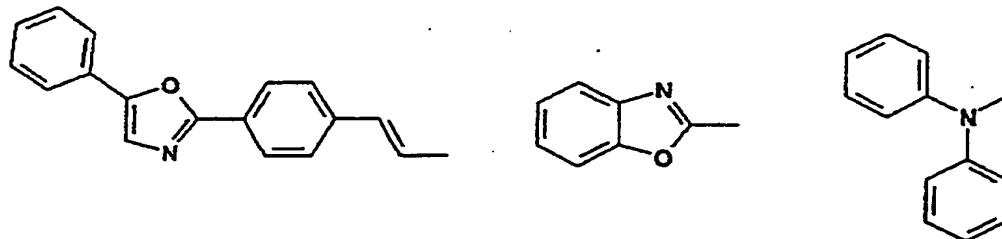
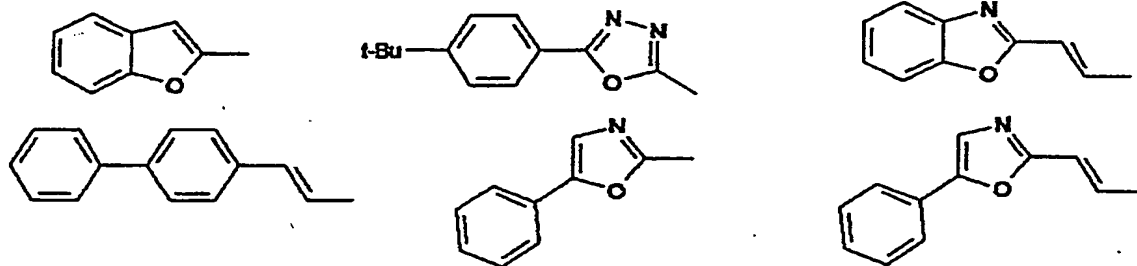
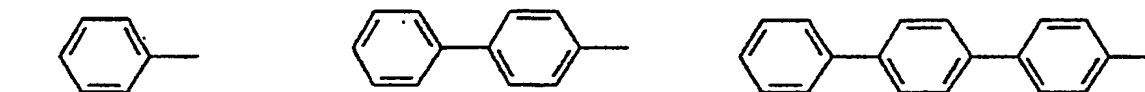
Bevorzugte Verbindungen der Formel (III) sind solche der Formel (IIIa)-(IIIg)

IIIa) K = L = M = Q und ist aus der Gruppe:

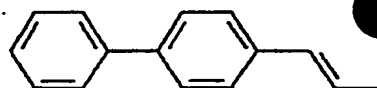
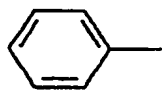


R = Alkyl, C₂H₄SO₃-
R = C₁-C₂₂-Alkyl, C₂H₄SO₃-

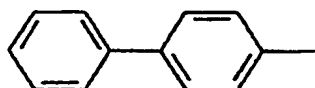
IIIb) K = M = H und Q = L und ist aus der Gruppe:



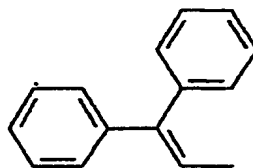
IIIc) K = M und ist aus der Gruppe:



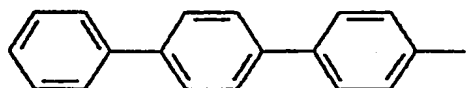
5



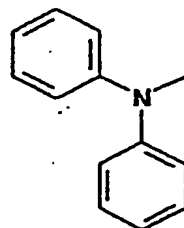
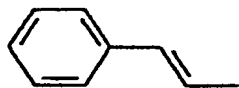
10



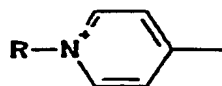
15



20



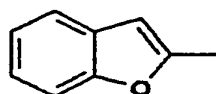
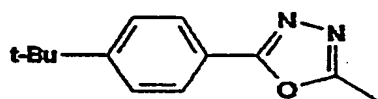
25



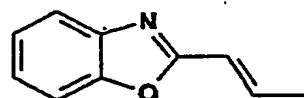
30

R = Alkyl, C₂H₄SO₃-
und Q = L und ist aus der Gruppe:

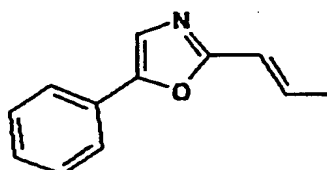
35



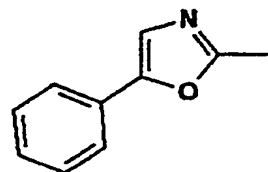
40



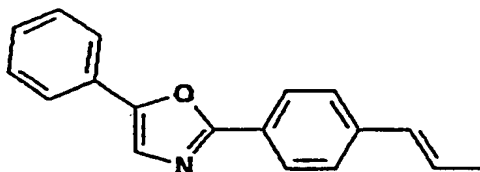
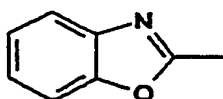
45



50



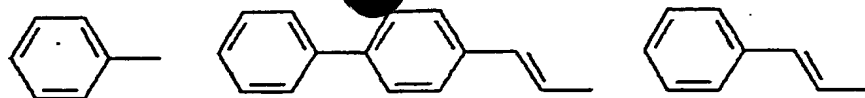
55



IIIId) K = M und ist aus der Gruppe:

60

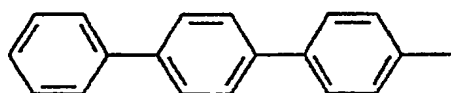
65



5



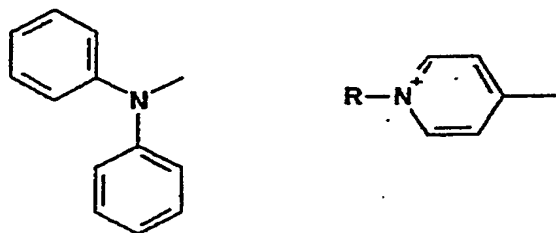
10



15

und Q = L und ist aus der Gruppe:

20



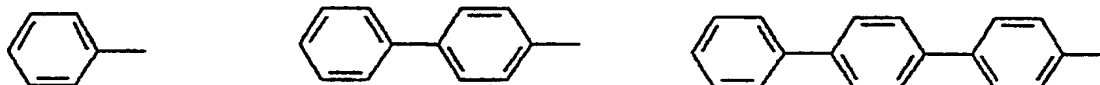
25

30

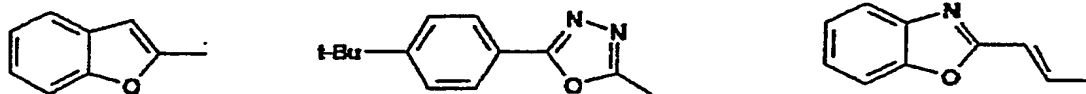
R = Alkyl, C₂H₄SO₃-

IIIe) K = L = H und M = Q und ist aus der Gruppe:

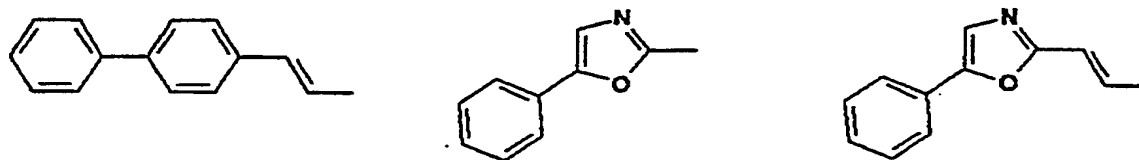
35



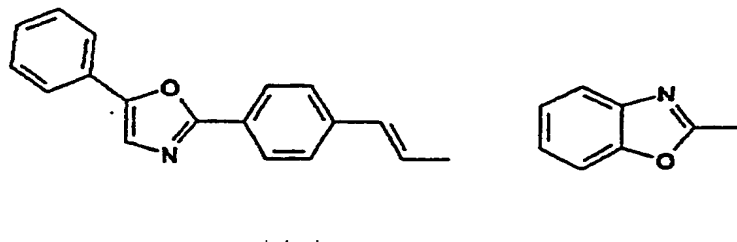
40



45



50

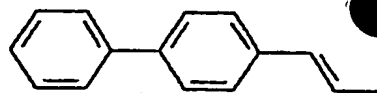
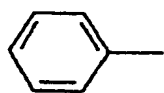


55

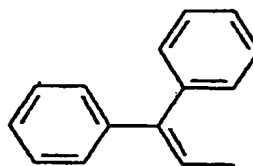
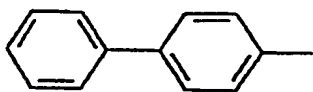
60

III f) K = M und ist aus der Gruppe:

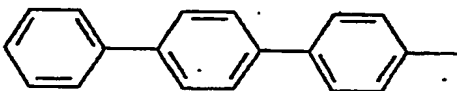
65



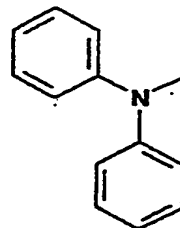
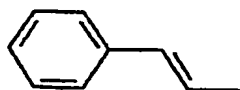
5



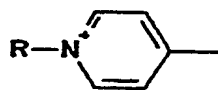
10



15



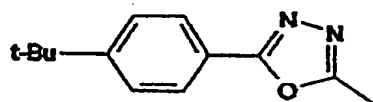
20



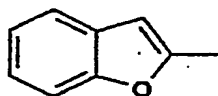
25

R = Alkyl, C₂H₄SO₃-
und M = Q und ist aus der Gruppe:

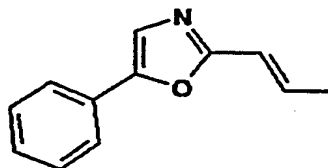
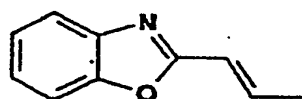
30



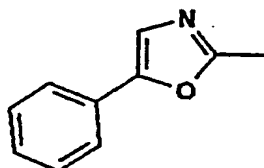
35



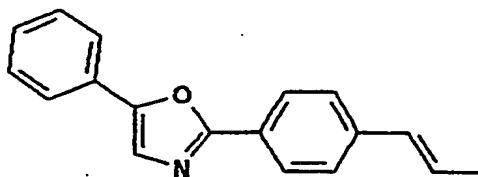
40



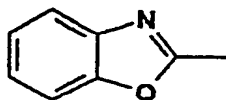
45



50



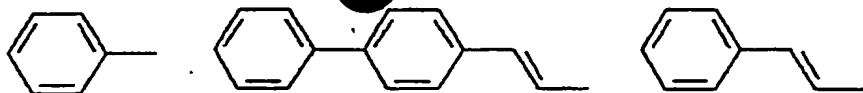
55



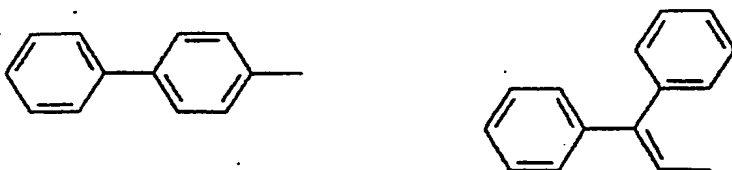
IIIg) K = L und ist aus der Gruppe:

60

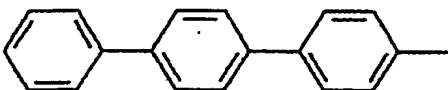
65



5



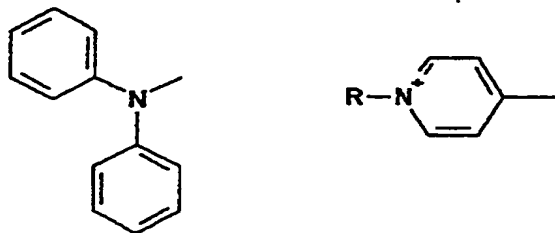
10



15

und M = Q und ist aus der Gruppe:

20



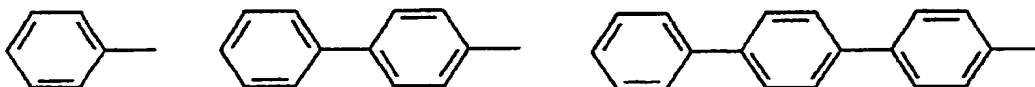
25

30

R = Alkyl, $C_2H_4SO_3-$

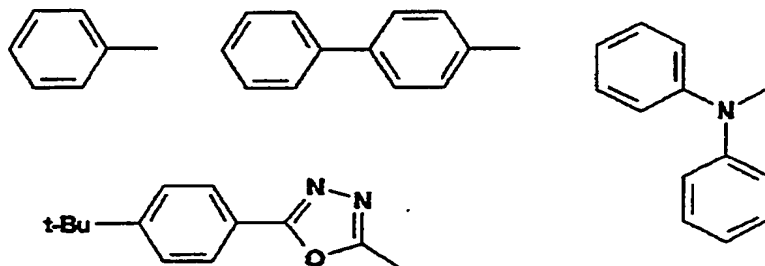
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (III) sind solche der Formeln (IIIaa) bis (IIIbd):
(IIIaa) K = L = M = Q und ist aus der Gruppe

35



40

(IIIab) K = M = H und Q = L und ist aus der Gruppe:

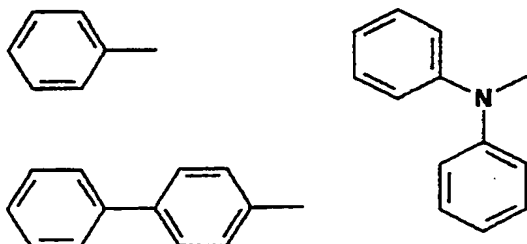


45

50

(IIIac) K = M und ist aus der Gruppe:

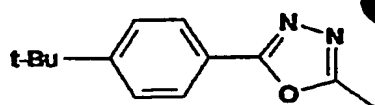
55



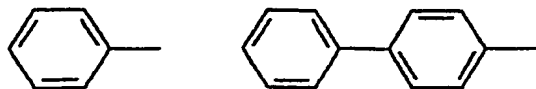
60

65

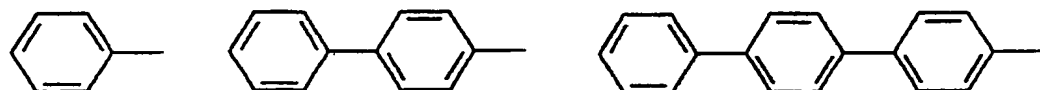
und Q = L und ist:



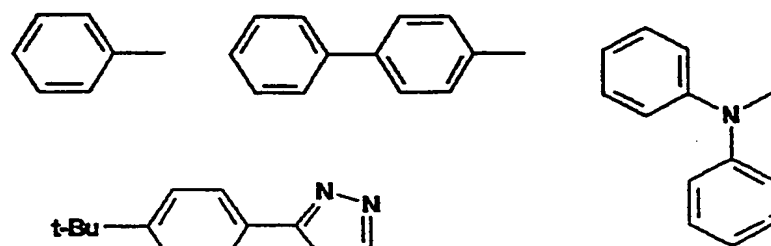
(IIId) K = M und ist aus der Gruppe:



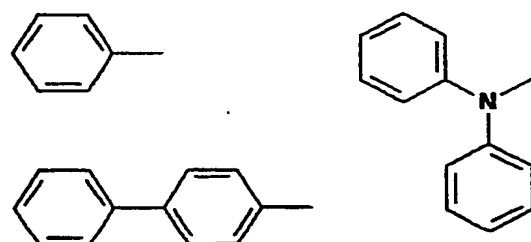
(IIIba) K = L M = Q und ist aus der Gruppe:



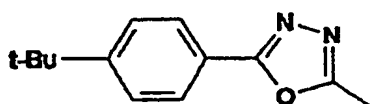
(IIbb) K = L = H und M = Q und ist aus der Gruppe:



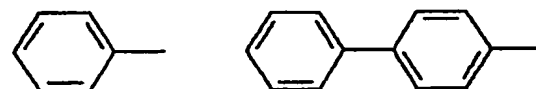
(IIIbc) K = L und ist aus der Gruppe:



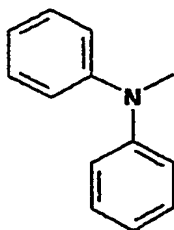
und M = Q und ist:



(IIIbd) K = L und ist aus der Gruppe:



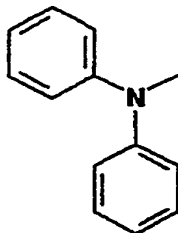
und M = Q und ist aus der Gruppe:



5

10

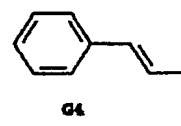
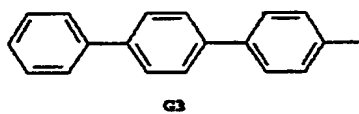
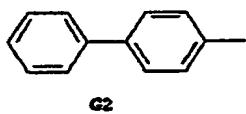
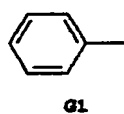
und Q = L und ist aus der Gruppe:



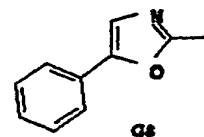
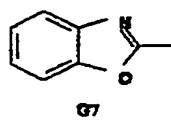
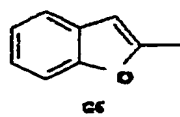
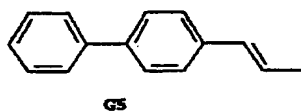
15

20

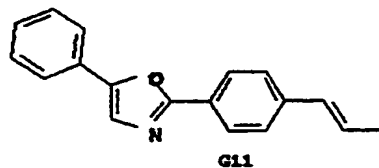
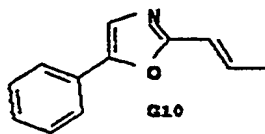
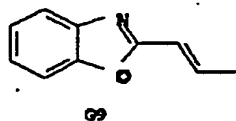
Ganz besonders bevorzugte Heterospiroverbindungen der Formel (III) sind Spirobi-9-sila-fluorene, wie 25
2,2',4,4',7,7'-Hexakis(biphenylyl)-9,9'-spirobi-9-sila-fluoren, 2,2',4,4',7,7'-Hexakis(terphenylyl)-9,9'-spirobi-9-sila-
fluoren, sowie die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen, bei denen die Abkürzungen G1 bis G14 für die
folgenden Strukturelemente stehen:



30

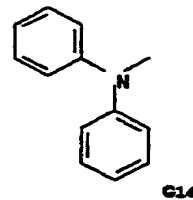
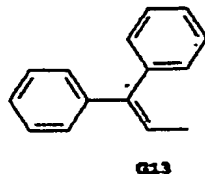
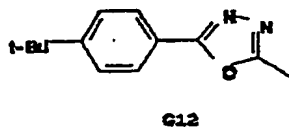


35



40

45



50

55

60

65

Tabelle 1

Spirobi-9-sila-fluorenderivate

	Verbindung	K	L	M	Q
5	Spiro-1	G1	G1	G3	G3
10	Spiro-2	G1	G1	G4	G4
	Spiro-3	G1	G1	G5	G5
15	Spiro-4	G1	G1	G6	G6
	Spiro-5	G1	G1	G7	G7
20	Spiro-6	G1	G1	G8	G8
	Spiro-7	G1	G1	G9	G9
	Spiro-8	G1	G1	G10	G10
25	Spiro-9	G1	G1	G11	G11
	Spiro-10	G1	G1	G12	G12
30	Spiro-11	G1	G1	G13	G13
	Spiro-12	G1	G1	G14	G14
35	Spiro-13	G2	G2	G2	G2
	Spiro-14	G2	G2	G3	G3
	Spiro-15	G2	G2	G4	G4
40	Spiro-16	G2	G2	G5	G5
	Spiro-17	G2	G2	G6	G6
45	Spiro-18	G2	G2	G7	G7
	Spiro-19	G2	G2	G8	G8
50	Spiro-20	G2	G2	G9	G9
	Spiro-21	G2	G2	G10	G10
	Spiro-22	G2	G2	G11	G11
55	Spiro-23	G2	G2	G12	G12
	Spiro-24	G2	G2	G13	G13
60	Spiro-25	G2	G2	G14	G14
	Spiro-26	G3	G3	G3	G3

65

Verbindung	K	L	M	Q	
Spiro-27	G3	G3	G4	G4	
Spiro-28	G3	G3	G5	G5	5
Spiro-29	G3	G3	G6	G6	
Spiro-30	G3	G3	G7	G7	10
Spiro-31	G3	G3	G8	G8	
Spiro-32	G3	G3	G9	G9	15
Spiro-33	G3	G3	G10	G10	
Spiro-34	G3	G3	G11	G11	20
Spiro-35	G3	G3	G12	G12	
Spiro-36	G3	G3	G13	G13	
Spiro-37	G3	G3	G14	G14	25
Spiro-38	G4	G4	G4	G4	
Spiro-39	G5	G5	G5	G5	30
Spiro-40	G6	G6	G6	G6	
Spiro-41	G7	G7	G7	G7	35
Spiro-42	G8	G8	G8	G8	
Spiro-43	G9	G9	G9	G9	
Spiro-44	G10	G10	G10	G10	40
Spiro-45	G11	G11	G11	G11	
Spiro-46	G12	G12	G12	G12	45
Spiro-47	G13	G13	G13	G13	
Spiro-48	G14	G14	G14	G14	50
Spiro-49	H	H	G3	G3	
Spiro-50	H	H	G4	G4	
Spiro-51	H	H	G5	G5	55
Spiro-52	H	H	G6	G6	
Spiro-53	H	H	G7	G7	60

65

	Verbindung	K	L	M	Q
5	Spiro-54	H	H	G8	G8
	Spiro-55	H	H	G9	G9
	Spiro-56	H	H	G10	G10
10	Spiro-57	H	H	G11	G11
	Spiro-58	H	H	G12	G12
15	Spiro-59	H	H	G13	G13
	Spiro-60	H	H	G14	G14
20	Spiro-61	G1	G3	G3	G1
	Spiro-62	G1	G4	G4	G1
	Spiro-63	G1	G5	G5	G1
25	Spiro-64	G1	G6	G6	G1
	Spiro-65	G1	G7	G7	G1
30	Spiro-66	G1	G8	G8	G1
	Spiro-67	G1	G9	G9	G1
35	Spiro-68	G1	G10	G10	G1
	Spiro-99	G1	G11	G11	G1
	Spiro-70	G1	G12	G12	G1
40	Spiro-71	G1	G13	G13	G1
	Spiro-72	G1	G14	G14	G1
45	Spiro-73	G2	G4	G4	G2
	Spiro-74	G2	G5	G5	G2
50	Spiro-75	G2	G6	G6	G2
	Spiro-76	G2	G7	G7	G2
	Spiro-77	G2	G8	G8	G2
55	Spiro-78	G2	G9	G9	G2
	Spiro-79	G2	G10	G10	G2
60	Spiro-80	G2	G11	G11	G2

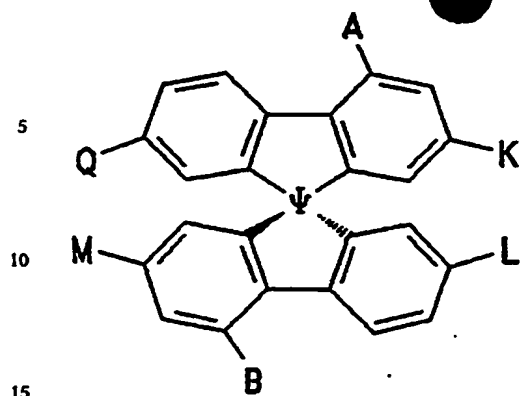
65

Verbindung	K	L	M	Q	
Spiro-81	G2	G12	G12	G2	
Spiro-82	G2	G13	G13	G2	5
Spiro-83	G2	G14	G14	G2	
Spiro-84	G3	G4	G4	G3	10
Spiro-85	G3	G5	G5	G3	
Spiro-86	G3	G6	G6	G3	15
Spiro-87	G3	G7	G7	G3	
Spiro-88	G3	G8	G8	G3	
Spiro-89	G3	G9	G9	G3	20
Spiro-90	G3	G10	G10	G3	
Spiro-91	G3	G11	G11	G3	25
Spiro-92	G3	G12	G12	G3	
Spiro-93	G3	G13	G13	G3	30
Spiro-94	G3	G14	G14	G3	
Spiro-95	H	G3	G3	H	35
Spiro-96	H	G4	G4	H	
Spiro-97	H	G5	G5	H	
Spiro-98	H	G6	G6	H	40
Spiro-99	H	G7	G7	H	
Spiro-100	H	G8	G8	H	45
Spiro-101	H	G9	G9	H	
Spiro-102	H	G10	G10	H	50
Spiro-103	H	G11	G11	H	
Spiro-104	H	G12	G12	H	
Spiro-105	H	G13	G13	H	55
Spiro-106	H	G14	G14	H	

60

Die erfindungsgemäß verwendeten Heterospiroverbindungen sind teilweise bekannt und teilweise neu. Gegenstand der Erfindung sind daher auch Spiroverbindungen der Formel (IV)

65

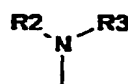
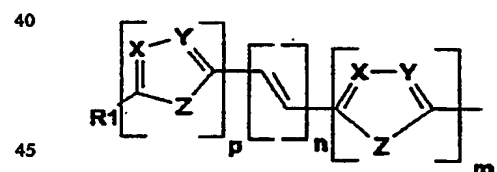
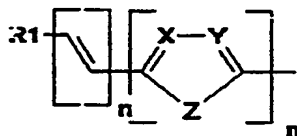
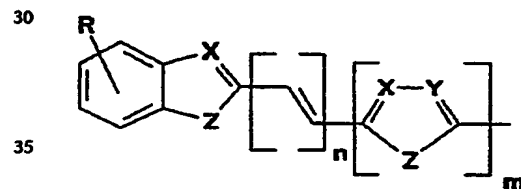
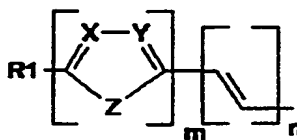
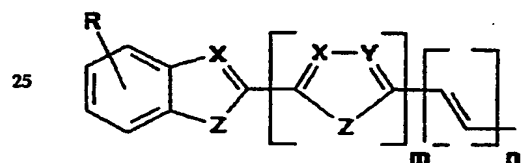


(IV)

wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:

Ψ ist Si, Ge oder Sn;

A, B, K, L, M, Q sind gleich oder verschieden



und A, B können auch gleich oder verschieden eine lineare oder verzweigte Alkyl-, Alkyloxy- oder Estergruppe mit 1 bis 32 C-Atomen, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{Ar}$ oder $-\text{O}-\text{Ar}$ sein;

R ist $-\text{H}$, eine lineare oder verzweigte Alkyl, Alkoxy oder Estergruppe mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 15, besonders bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NR}^2\text{R}^3$, $-\text{Ar}$ oder $-\text{O}-\text{Ar}$;

Ar ist Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, wobei jede dieser Gruppen einen oder zwei Reste R tragen kann;

m, n, p sind 0, 1, 2 oder 3;

X, Y sind gleich oder verschieden CR, Stickstoff;

Z ist $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^1-$, $-\text{CR}^1\text{R}^4-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$;

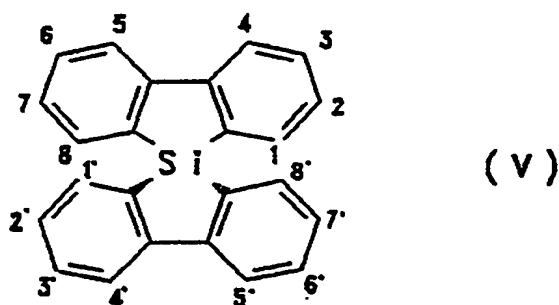
R^1 , R^4 können, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie R haben;

R^2 , R^3 sind gleich oder verschieden H, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, $-\text{Ar}$ oder 3-Methylphenyl.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Spiroverbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, insbesondere Band 13/5, S. 30–87 und in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber) beschrieben werden.

Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch gemacht werden. Verbindungen der Formel (III) werden beispielsweise ausgehend vom Bis-[biphenyl-2,2'-diyl]silan (= 9,9'-Spiro(9H-)silafuoren) (V) erhalten, dessen Synthese z. B. von H. Gilman, R. D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc.

80 (1958) 3243, beschrieben ist.

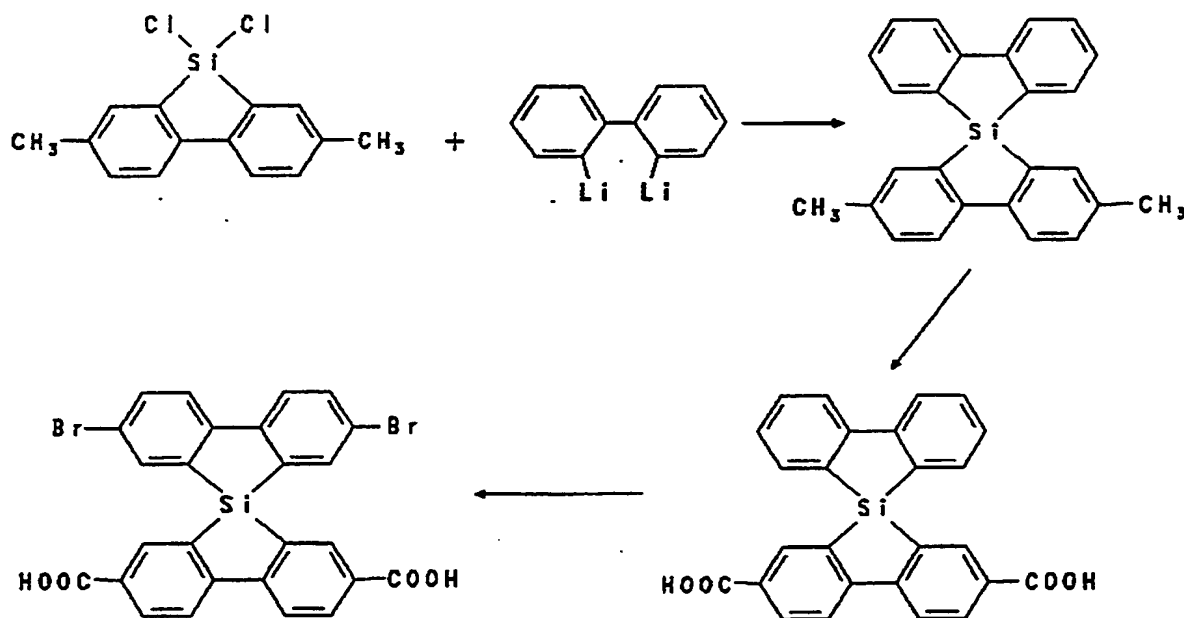


Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IIIa) kann beispielsweise ausgehend von einer Tetrahalogenierung in den Positionen 2,2',7,7' des 9,9'-Spirobi-9-silafluorens und anschließender Substitutionsreaktion erfolgen, die von analogen C-Spiroverbindungen bekannt sind (siehe z. B. US 5,026,894) oder über eine Tetraacetylierung der Positionen 2,2',7,7' des 9,9'-Spirobi-9-silafluorens mit anschließender C—C-Verknüpfung nach Umwandlung der Acetylgruppen in Aldehydgruppen oder Heterocyklenaufbau nach Umwandlung der Acetylgruppen in Carbonsäuregruppen erfolgen.

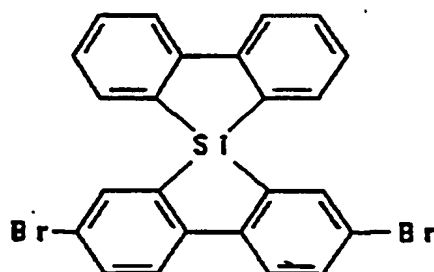
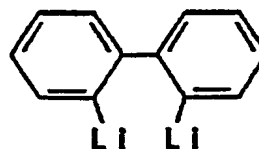
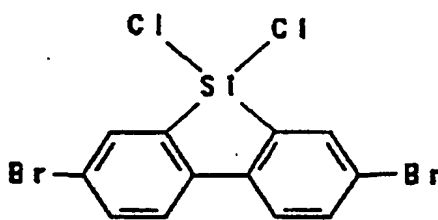
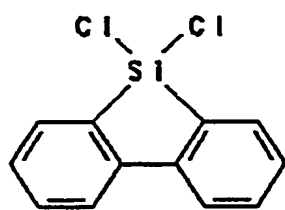
Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IIIb) kann beispielsweise analog zu denen der Formel IIIa erfolgen, wobei die stöchiometrischen Verhältnisse bei der Umsetzung so gewählt werden, daß die Positionen 2,2' bzw. 7,7' funktionalisiert werden (siehe z. B. J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, J. Am. Chem. Soc. 72 (1959) 4253; F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Paterson, J. Soc. Dyers Colour 94 (1978) 306 und G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 52 (1969) 1202).

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IIIc) kann beispielsweise über eine Dibromierung in 2,2'-Stellung und anschließender Diacetylierung in 7,7'-Stellung des 9,9'-Spirobi-9-silafluorens und anschließende Umsetzung analog zu der der Verbindungen IIIa erfolgen.

Verbindungen der Formel IIIe—IIIg sind beispielsweise herstellbar durch Wahl geeignet substituierter Ausgangsverbindungen beim Aufbau des Spirosilabifluorens z. B.:



und, z. B.:



Darüber hinaus sind die dem Fachmann geläufigen Synthesesequenzen wie Nitrierung, Reduzierung, Diazotierung und Sandmeyer-Reaktion einzusetzen. Für die Synthese der Gruppen K, L, M, Q sei beispielsweise verwiesen auf DE-A 23 44 732, 24 50 088, 24 29 093, 25 02 904, 26 36 684, 27 01 591 und 27 52 975 für Verbindungen mit 1,4-Phenylen-Gruppen;

DE-A 26 41 724 für Verbindungen mit Pyrimidin-2,5-diyl-Gruppen;

DE-A 40 26 223 und EP-A 03 91 203 für Verbindungen mit Pyridin-2,5-diyl-Gruppen;

DE-A 32 31 462 für Verbindungen mit Pyridazin-3,6-diyl-Gruppen; N. Miyaura, T. Yanagi und A. Suzuki in Synthetic Communications 11 (1981) 513 bis 519, DE-A-39 30 663, M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus in Tetrahedron Letters 28 (1987) 5093; G. W. Gray in J. Chem. Soc. Perkin Trans II (1989) 2041 und Mol. Cryst. Liq. Cryst. 172 (1989) 165, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 204 (1991) 43 und 91; EP-A 0449 015; WO 89/12039; WO 89/03821; EP-A 0 354434 für die direkte Verknüpfung von Aromaten und Heteroaromaten.

Die Herstellung disubstituierter Pyridine, disubstituierter Pyrazine, disubstituierter Pyrimidine und disubstituierter Pyridazine findet sich beispielsweise in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber).

Erfindungsgemäß finden die beschriebenen Spiroverbindungen der Formeln (I), (II) und (III) als Elektrolumineszenzmaterialien Verwendung, d. h., sie dienen als aktive Schicht in einer Elektrolumineszenzvorrichtung. Als aktive Schicht im Sinne der Erfindung gelten Elektrolumineszenzmaterialien, die befähigt sind bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht), sowie Materialien, welche die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessern (Ladungsinjektionsschichten und Ladungstransportschichten).

Gegenstand der Erfindung ist daher auch eine Elektrolumineszenzvorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I), (II) und/oder (III). Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder ein Ladungsinjektionsschicht sein. Hervorzuheben sind die hervorragenden Lochleitereigenschaften der erfindungsgemäßen Materialien, die als Lochtransportschicht Anwendung in z. B. Fotokopierern und Laserdruckern finden kann.

Der allgemeine Aufbau solcher Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben.

Sie enthalten üblicherweise eine elektrolumineszierende Schicht zwischen einer Kathode und einer Anode, wobei mindestens eine der Elektroden transparent ist. Zusätzlich kann zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Kathode eine Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransportschicht eingebracht sein und/oder zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Anode eine Lochinjektions- und/oder Lochtransportschicht eingebracht sein. Als Kathode kann z. B. Ca, Mg, Al, In, Mg/Ag dienen. Als Anode können z. B. Au oder ITO (Indiumoxid/Zinnoxid auf einem transparentem Substrat, z. B. aus Glas oder einem transparenten Polymer) dienen.

Im Betrieb wird die Kathode auf negatives Potential gegenüber der Anode gesetzt, dabei werden Elektronen von der Kathode in die Elektroneninjektionsschicht/Elektronentransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert. Gleichzeitig werden Löcher von der Anode in die Lochinjektionsschicht/Lochtransport-

schicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert.

Die injizierten Ladungsträger bewegen sich unter dem Einfluß der angelegten Spannung durch die aktiven Schichten aufeinander zu. Dies führt an der Grenzfläche zwischen Ladungstransportschicht und lichtemittierender Schicht bzw. innerhalb der lichtemittierenden Schicht zu Elektronen/Loch-Paaren, die unter Aussendung von Licht rekombinieren.

Die Farbe des emittierten Lichtes kann durch die als lichtemittierende Schicht verwendete Verbindung variiert werden, wobei ausdrücklich auch Gemische der erfindungsgemäßen Stoffe untereinander wie auch mit anderen, z. B. den entsprechenden Carbospiro-Verbindungen verwiesen wird.

Elektrolumineszenzvorrichtungen finden Anwendung z. B. als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrollampen, alphanumerische Displays, Hinweisschilder, und in optoelektronischen Kopplern.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen.

Beispiele

Beispiel 1

2,2'-Dilithiobiphenyl

Zu einer eisgekühlten, kräftig gerührten Lösung von 4,0 g (12,9 mmol) 2,2-Dibrombiphenyl in 40 ml absolutem Diethylether (Ether) wurde innerhalb von 5 Minuten 26 ml einer Lösung von 28 mmol n-BuLi in Ether zuge-
tropft und anschließend 5 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt.

Beispiel 2

Bis-(biphenyl-2,2'-diyl)-silan (9,9'-Spirobi-9-sila-fluoren)

Eine gemäß Beispiel 1 hergestellte Lösung von 24 mmol 2,2'-Dilithiobiphenyl in 70 ml Ether wurde innerhalb einer Stunde zu einer kräftig gerührten Lösung von 1,87 g (11 mmol) Siliciumtetrachlorid in 30 ml Ether zuge-
tropft. Die Mischung wurde weitere 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und 3 Stunden am Rückfluß
gekocht. Anschließend wurden 50 ml Benzol zugesetzt und die Mischung zwei weitere Stunden am Rückfluß
gekocht. Nach Ausschütteln mit 100 ml Wasser wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und
filtriert, der größte Teil des Ethers am Rotavapor abdestilliert. Aus der abgekühlten Lösung wurden 1,45 g
Rohprodukt mit Fp. = 222 bis 225°C isoliert. Das Filtrat ergab nach dem Einengen weitere 0,6 g (Gesamtaus-
beute 56%). Kristallisation aus Ethanol ergibt einen Schmelzpunkt von 227°C.

Elementaranalyse:

Ber.: C 86,72, H 4,85, Si 8,44%

Gef.: C 86,86, H 4,98, Si 8,33%.

Die bemerkenswert hohe Stabilität dieser Verbindung zeigt sich am Siedepunkt von 460°C, der ohne sichtbare
Zersetzung erreicht wird.

Beispiel 3

Bis-(biphenyl-2,2'-diyl)-german (9,9'-Spirobi-9-germa-fluoren)

Eine Lösung von 50 mmol 2,2'-Dilithiobiphenyl hergestellt in 140 ml Ether, gemäß Beispiel 1, wurde gemäß
Beispiel 2 mit 5,35 g (25 mmol) Germaniumtetrachlorid umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus
Ethylacetat wurden 2,77 g (29%) Produkt erhalten. Weiße Prismen, Schmelzpunkt 245°C, Siedepunkt 470°C
ohne Zersetzung.

Elementaranalyse:

Ber.: Ge 19,23%

Gef.: Ge 18,88%.

Beispiel 4

Biphenyl-2,2'-diyl-siliciumdichlorid

78 mmol 2,2'-Dilithiobiphenyl hergestellt in 230 ml Ether, gemäß Beispiel 1, wurde gemäß Beispiel 2 mit 252 g
(1,48 mol, d. h. 18-facher Überschuß) Siliciumtetrachlorid umgesetzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen
SiCl₄ und Aufarbeitung, wurden 3,5 g eines festen Produkts erhalten, das nach Umkristallisieren aus Ethylacetat
2,89 g (22%) Bis-(biphenyl-2,2'-diyl)silan, gemäß Beispiel 2, ergab. Die gesammelten Mutterlaugen wurden
eingengt und das zurückbleibende Öl bei 0,01 mbar destilliert, wobei als Vorlauf eine kleine Menge Biphenyl
und als Hauptfraktion bei 108 bis 110°C 7,41 g (38%) Biphenyl-2,2'-diyl-siliciumdichlorid übergingen.

Elementaranalyse:

Ber.: Cl 28,3, Si 11,33%

Gef.: Cl 26,5, Si 10,75%.

Beispiel 5

10,10-Biphenyl-2,2'-diyl-phenoxasilin

Eine Lösung von 120 mmol 2,2'-Dilithio-diphenylether in 180 ml THF, hergestellt gemäß H. Gilman, W. J. Trepka, J. Org. Chem 27, 1418 (1962), wird zu einer Lösung von 37,7 g (150 mmol) Biphenyl-2,2'-diyl-siliciumdichlorid in 200 ml THF gegeben, das gemäß Beispiel 4 hergestellt wurde. Man rührt 12 Stunden bei 20°C, hydrolysiert mit einer Mischung aus Eis und Schwefelsäure und extrahiert die wäßrige Phase mit Ether. Nach destillativer Aufarbeitung bei $\leq 0,05$ mm wird die bei 150°C übergehende Hauptfraktion aus Ethanol umkristallisiert: 12,5 g (30%).

Beispiel 6

Bis-(bibenzyl-2,2'-diyl)-silan

Eine Lösung von 2,1 ml (20 mmol) Siliciumtetrachlorid in 50 ml THF wurde zu einer Lösung von 2,2'-Dilithio-bibenzyl zugetropft, die zuvor aus 15 g (40 mmol) 2,2'-Dibrombibenzyl und 97 mmol einer 1,7 molaren n-Butyllithium in Hexanfraktion bereitet worden war. Es wurde 1 Stunde zum Rückfluß erhitzt und arbeitet wie in Beispiel 5 auf. Bei 0,05 mm geht zwischen 125 und 210°C 5,0 g eines erstarrenden Öls über, das nach zweimaliger Kristallisation 1,0 g (13%) Bis-(bibenzyl-2,2'-diyl)-silan mit Fp. 175°C.

Elementaranalyse:

Ber.: C 86,60, H 6,19%

Gef.: C 86,21, H 6,05%.

Beispiel 7

Bis-(stilben-2,2'-diyl)-silan aus Bis-(α,α' -(β')-dibrombibenzyl-2,2'-diyl)-silan

Eine Aufschlämmung von 1,94 g (5 mmol) Bis(bibenzyl-2,2'-diyl)-silan, hergestellt gemäß Beispiel 6, und 1,78 g (10 mmol) N-Bromsuccinimid in 100 ml Tetrachlormethan werden unter Bestrahlung mit einer 300 W-Wolframglühfadenlampe zum Sieden erhitzt. Das gebildete Succinimid wird abgesaugt, das Filtrat am Rotavapor zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in 15 ml Toluol aufgenommen und mit 2 ml 2-Dimethylaminoethanol versetzt.

Die Mischung wurde 48 Stunden gerührt und dann 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Toluol wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 50 ml 5%ige Natronlauge versetzt und mit Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wird der Ether verdampft und der Rückstand in Toluol/Cyclohexan an 30 g Kieselgel chromatographisch gereinigt.

Beispiel 8

3,3',5,5'-Tetraphenyl-9-9'-spiro-9H-bi-9-silafluoren aus Tetrakis-(biphenyl-4)-silan

10,8 g (46,3 mmol) 4-Brombiphenyl werden mit 1,95 g (11,6 mmol) Siliciumtetrachlorid in 100 ml absolutem Ether gelöst und anschließend mit 2,5 g (110 mmol) Natrium versetzt. Bis zum Auflösen des Metalls wird zum Rückfluß erhitzt und läßt 4 h bei Raumtemperatur nachrühren. Nach Entfernen des Ethers wird der Rückstand mit Toluol in einem Soxhlet extrahiert: 6,7 g (90%). Fp. 281°C aus Xylol.

5,4 g (10 mmol) Tetrakis-(biphenyl-4)-silan werden in 200 ml 1,2-Dichlorbenzol gelöst und unter Durchleitung von Stickstoff portionsweise 6,5 g (40 mmol) Eisen(III)chlorid zugesetzt. Innerhalb 3 Stunden wird zum Sieden erhitzt. Wenn im Abgas keine HCl mehr als NH_4Cl nachweisbar war, wird am Rotavapor eingeeengt, der Rückstand mehrmals mit 5%iger Salzsäure digeriert und der Rückstand aus Xylol unter Zusatz von 1 g Silicagel umkristallisiert: 2,7 g (51%).

Beispiel 9

2,2'-Dibrom-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren analog F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Patterson, J. Soc. Dyers Colour 94 (1978) 306

3,32 g (10 mmol) 9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren, gemäß Beispiel 2, werden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und mit 5 mg FeCl_3 (wasserfrei) als Katalysator versetzt.

Der Reaktionskolben wird vor Lichtzutritt geschützt. 1,09 ml (21,2 mmol) Brom in 5 ml Methylenchlorid werden innerhalb von 30 min unter Rühren zugetropft. Nach 24 h wird die resultierende braune Lösung mit gesättigter wäßriger NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, um überschüssiges Brom zu entfernen. Die organische Phase wird nach dem Trocknen über Na_2SO_4 am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der weiße Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert, man erhält 2,94 g (60%) der Dibromverbindung als farblose Kristalle, Smp. $> 240^\circ\text{C}$.

Beispiel 10

2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren

Zu einer Lösung von 3,32 g (10,0 mmol) 9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren, gemäß Beispiel 2, in 30 ml Methylenchlorid werden 80 mg (0,5 mmol) wasserfreies FeCl_3 gegeben und 2,1 ml (41 mmol) Brom in 5 ml Methylenchlorid über 10 min hinweg zugetropft. Die Lösung wird 6 h rückflußgekocht. Beim Abkühlen fällt das Produkt aus. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig kaltem Methylenchlorid gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 5,8 g (90%) der Tetrabromverbindung als weißen Feststoff.

Beispiel 11 und Beispiel 12

2-Brom-9,9'-spirobifluoren und 2,2',7-Tribrom-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren werden bei veränderter Stöchiometrie auf analoge Weise hergestellt.

Beispiel 13

9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren-2,2'-dicarbonsäure aus 2,2'-Dibrom-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren über 2,2'-Dicyano-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren

1,18 g (2,4 mmol) 2,2'-Dibrom-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren, gemäß Beispiel 9 und 0,54 g CuCN werden in 5 ml DMF 6 h zum Rückfluß erhitzt. Die erhaltene braune Mischung wird in eine Mischung aus 3 g FeCl_3 (hydrat.) und 1,5 ml konz. Salzsäure in 20 ml Wasser gegossen. Die Mischung wird 30 min bei 60 bis 70°C gehalten, um den Cu-Komplex zu zerstören. Die heiße wäßrige Lösung wird zweimal mit Toluol extrahiert. Die organischen Phasen werden dann mit verdünnter Salzsäure, Wasser und 10%iger wäßriger NaOH gewaschen. Die organische Phase wird filtriert und eingeeengt. Der erhaltene gelbe Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 0,64 g (70%) 2,2'-Dicyano-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren als schwach gelbliche Kristalle (Schmelzbereich 230 bis 260°C).

3,82 g (10 mmol) 2,2'-Dicyano-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren werden mit 30 ml 30%iger NaOH und 40 ml Ethanol für 6 h unter Rückfluß erhitzt. Das Dinatriumsalz der Spirosilabifluorendicarbonsäure fällt als gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und in 25%iger wäßriger HCl erhitzt wird, um die freie Säure zu gewinnen. Die Spirosilabifluorendicarbonsäure wird aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält 2,52 g (60%) weiße Kristalle (Smp. > 360°C, IR-Bande $1685 \text{ cm}^{-1} \text{ C=O}$).

Beispiel 14

9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren-2,2',7,7'-tetracarbonsäure wird 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren in analoger Weise hergestellt.

Beispiel 15

9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren-2,2'-dicarbonsäure aus 9,9'-Spiro-9-sila-fluoren über 2,2'-Diacetyl-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren in Analogie zu G. Haas, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1202; V. Prelog, D. Bedekovic, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 2285

Eine Lösung von 3,32 g (10 mmol) 9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren in 30 ml abs. Schwefelkohlenstoff wird nach Zugabe von 9,0 g feingepulvertem, wasserfreiem AlCl_3 während 10 min tropfenweise unter Rühren mit 1,58 g Acetylchlorid in 5 ml abs. Schwefelkohlenstoff versetzt und 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Die unter vermindertem Druck zur Trockene eingedampfte Mischung wird bei 0°C mit 100 g Eis und 50 ml 2n Salzsäure versetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird das Rohprodukt chromatographisch mit Toluol/Essigester (10 : 1) an Kieselgel getrennt. Man erhält 3,33 g (80%) 2,2'-Diacetyl-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren (umkristallisiert aus Chloroform/Essigester, Smp. > 260°C) und 0,2 g 2-Acetyl-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren (umkrist. aus Chloroform/Benzol, Smp. > 230°C). [Daneben kann bei der Chromatographie auch 2,2',7-Triacetyl-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren (Smp. > 260°C) und 2,2',7,7'-Tetraacetyl-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren (Smp. > 300°C) isoliert werden, umkristallisiert aus Essigester/Hexan].

2,2',7-Triacetyl- bzw. 2,2',7,7'-Tetraacetyl-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren können bei veränderter Stöchiometrie als Hauptprodukt erhalten werden.

Zu einer Lösung von 6,0 g Natriumhydroxid in 30 ml Wasser werden bei 0°C unter Rühren zuerst 7,2 g Brom und dann eine Lösung von 3,12 g 2,2'-Diacetyl-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren in wenig Dioxan zugetropft. Nach weiterem 1-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die klare, gelbe Lösung mit 1 g Natriumhydrogensulfit gelöst in 20 ml Wasser, versetzt. Nach Ansäuern mit konz. Salzsäure wird das ausgefallene farblose Produkt abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Umkristallisation aus Ethanol liefert 9,9'-Spiro-9-silabifluoren-2,2'-dicarbonsäure als wasserklare Prismen (Smp. > 350°C).

9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren-2-carbonsäure, 9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren-2,2',7-tricarbonsäure bzw. 9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren-2,2',7,7'-tetracarbonsäure werden in analoger Weise aus 2-Acetyl, 2,2',7-Triacetyl- bzw. 2,2',7,7'-Tetraacetyl-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren hergestellt.

Beispiel 16

2,2'-Bis(brommethyl)-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren aus 2,2'-Dicarboxy-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren über 2,2'-Bis(hydroxymethyl)-9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren in Analogie zu V. Prelog, D. Bedekovicc, Helv. Chim. Acta 62 (1979) 2285

Bei Raumtemperatur wurden 10 g einer 70 gew.-%igen Lösung von Natriumdihydrido-bis(2-methoxyethoxy)-aluminat (Fluka) in Toluol langsam zu einer Suspension von 2,08 g (5 mmol) 2,2'-Dicarboxy-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren-2,2'-dicarbonsäure in 20 ml Toluol zugetropft. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß, wobei sich die Carbonsäure auflöst, wird das überschüssige Reduktionsmittel bei 10°C mit Wasser zersetzt, das Gemisch mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt.

Die mit Wasser gewaschene und über Magnesiumsulfat getrocknete organische Phase wird eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Man erhält 1,7 g 9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren-2,2'-dimethanol (Smp. > 250°C). Zu einer Lösung von 14 g 9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren-2,2'-dimethanol in 400 ml Toluol werden 92 g einer 33%igen wäßrigen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig zugetropft und das Gemisch 7 h unter Rückfluß gekocht. Danach wird mit 200 ml Wasser versetzt und die mit Wasser gewaschene und über Magnesiumsulfat getrocknete organische Phase eingedampft. Die Chromatographie an Kieselgel mit Toluol liefert 11 g 2,2'-Bis(brommethyl)-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren als farblose Plättchen.

Beispiel 17

Eine Lösung von 0,4 g 9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren-2,2'-dimethanol, gemäß Beispiel 16, in 15 ml Toluol wird mit 5 g Chrom(VI)oxid auf Graphit (Seloxcette, Alpha Inorganics) versetzt und 48 h unter Stickstoff am Rückfluß gekocht. Dann wird durch eine Glasfilternutsche abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform und Kristallisation aus Methylenchlorid/Ether liefert 150 mg 9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren-2,2'-dicarbaldehyd (Smp. > 300°C) und 200 mg 2'-Hydroxymethyl-9,9'-spiro-9-silabifluoren-2-carbaldehyd (Smp. > 260°C).

Beispiel 18

2,2'-Diamino-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren

Eine Mischung aus 150 ml konz. wäßriger HNO₃ und 150 ml Eisessig werden zu einer kochenden Lösung von 14,9 g (45 mmol) 9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren in 500 ml Eisessig über einen Zeitraum von 30 min zugetropft und weitere 75 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung und Stehenlassen der Lösung für 1 h werden 0,8 l Wasser zugesetzt, wobei das Produkt kristallisiert. Nach dem Absaugen erhält man 18,0 g gelbe Kristalle des 2,2'-Dinitro-9,9'-spiro-9-silabifluoren. Umkristallisation aus 250 ml Eisessig ergibt 12,1 g hellgelbe Kristallnadeln (Smp. > 250°C).

Eine Mischung aus 4,0 g Dinitro-spiro-9-sila-bifluoren und 4,0 g Eisenpulver werden in 100 ml Ethanol unter Rückfluß erhitzt, während 15 ml konz. HCl über einen Zeitraum von 30 min zugetropft werden. Nach weiteren 30 min Rückflußkochen wird überschüssiges Eisen abfiltriert. Das grüne Filtrat wird in eine Lösung aus 400 ml Wasser, 15 ml konz. NH₄OH und 20 g Na,K-Tartrat gegeben. Das weiße Diamin wird von der dunkelgrünen Lösung des Eisenkomplexes abfiltriert. Das Diamin wird zur Reinigung in verdünnter HCl gelöst und bei Raumtemperatur mit Aktivkohle (Darco) gerührt und abfiltriert. Die filtrierte Lösung wird unter mechanischem Rühren (KPG-Rührer) tropfenweise mit NH₄OH neutralisiert und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Man erhält 3,3 g weißes 2,2'-Diamino-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren, das aus Ethanol umkristallisiert wird.

Beispiel 19

2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobi-9-silafluoren durch Bromierung von festem 9,9'-Spirobi-9-silafluoren mit Bromdampf

In eine flache Porzellan-Abdampfschale (Ø ca. 15 cm) werden 3,32 g (10 mmol) fein gepulvertes 9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren gegeben. Diese Schale wird in einen Exsikkator (Ø ca. 30 cm) auf den gelochten Zwischenboden gestellt. Auf dem Boden des Exsikkators befinden sich ein einer Kristallisierschale 15,6 g (4,8 ml, 96 mmol) Brom. Der Exsikkator wird verschlossen, der Belüftungshahn jedoch geöffnet, damit das gebildete HBr entweichen kann. Der Exsikkator wird über Nacht in den Abzug gestellt. Am nächsten Tag wird die Porzellanschale mit dem durch Brom orange gefärbten Produkt aus dem Exsikkator genommen, und im Abzug noch mindestens 4 h stehen gelassen, damit überschüssiges Brom und HBr entweichen kann.

Das Produkt wird in 150 ml Dichlormethan gelöst und mit je 50 ml Natriumsulfatlösung (gesättigt), Natriumhydrogencarbonatlösung (gesättigt) und Wasser farblos gewaschen. Die Dichlormethanlösung wird über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingeengt. Zur Reinigung wird aus Dichlormethan/Pentan 4 : 1 umkristallisiert. Ausbeute 5,8 g (90%) farblose Kristalle.

Beispiel 20

2,2',4,4',7,7'-Hexabrom-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren

Zu einer Lösung von 3,32 g (10 mmol) 9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren in 20 ml Methylenchlorid werden 200 mg wasserfreies FeCl₃ gegeben und mit Ultraschall behandelt. Der Reaktionskolben wird mit Al-Folie vor Lichtzutritt geschützt. Anschließend werden in der Siedehitze 9,85 g (3,15 ml, 62 mmol) Brom in 5 ml Methylenchlorid innerhalb von 15 min zugetropft. Die Lösung wird weitere 20 h am Rückfluß gekocht und mit Ultraschall behandelt. Nach Abkühlung wird mit Petrolether versetzt und abgesaugt. Zur weiteren Reinigung wird aus THF / Methanol umkristallisiert und 5 h bei 80°C getrocknet. Ausbeute 6,0 g (75%) farblose Kristalle. 5

Beispiel 21

2,2'-Bis(benzofuran-2-yl)-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren analog zu W. Sahm, E. Schinzel, P. Jürges, Liebigs Ann. Chem. (1974) 523 10

2,7 g (22 mmol) Salicylaldehyd und 5,4 g (10 mmol) 2,2'-Bis(brommethyl)-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren, gemäß Beispiel 16, werden bei Raumtemperatur in 15 ml DMF gelöst und mit 0,9 g (22,5 mmol) pulverisiertem NaOH sowie einer Spatelspitze KJ versetzt. Man erhitzt zum Sieden und rührt 1 h bei Siedetemperatur. Nach Abkühlung versetzt man die Reaktionslösung mit einem Gemisch aus 0,5 ml konz. Salzsäure, 7 ml Wasser und 7 ml Methanol. Man rührt noch 1 h bei Raumtemperatur, saugt die kristallinen Reaktionsprodukte ab, wäscht zunächst mit kaltem Methanol, dann mit Wasser und trocknet im Vakuum bei 60°C. Man erhält 4,6 g (79%) des Bisbenzylphenylethers. 15

6,0 g (10 mmol) des Bisbenzylphenylethers werden in 10 ml Toluol mit 2,1 g (22,5 mmol) frisch destilliertem Anilin versetzt. Man gibt eine Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure zu und erhitzt am Wasserabscheider so lange zum Sieden, bis sich kein Wasser mehr abtrennt (ca. 3 bis 5 h). Beim Abkühlen des Reaktionsatzes fällt das korrespondierende bis-Benzylidenphenylamin kristallin aus. Es wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet. Zur weiteren Reinigung kann aus DMF umkristallisiert werden. 7,5 g (10 mmol) des bis-Benzylidenphenylamins und 0,62 g (11 mmol) KOH werden unter Stickstoff in 30 ml DMF eingetragen. Anschließend erhitzt man unter Rühren 4 h auf 100°C. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abgesaugt und mit wenig DMF und Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 60°C im Vakuumtrockenschrank wird das 2,2'-Bis(benzofuran-2-yl)-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren durch Umkristallisation aus Benzoesäuremethylester gereinigt. 20 25 30

Beispiel 22

2,2',7,7'-Tetrakis-(benzofuran-2-yl)-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren wird bei entsprechend veränderter Stöchiometrie analog zu Beispiel 1 hergestellt. 35

Beispiel 23

2,2',7,7'-Tetraphenyl-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren

5,1 g (7,9 mmol) 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren, 3,86 g (31,6 mmol) Phenylboronsäure, 331,5 mg (1,264 mmol) Triphenylphosphin und 70,9 mg (0,316 mmol) Palladiumacetat werden in einer Mischung aus 65 ml Toluol und 40 ml wäßriger Natriumcarbonatlösung (2 M) aufgeschlämmt. Unter starkem Rühren wird die Mischung 24 h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 2,4 g. Das Filtrat wird mit 50 ml Toluol extrahiert und die getrocknete organische Phase zur Trockne eingeeengt. Man erhält weitere 1,42 g. Gesamtausbeute 3,82 g (76%). 40 45

Beispiel 24

2,2',7,7'-Tetrakis-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren

5,1 g (7,9 mmol) 2,2',7,7'-Tetrabromspiro-9-sila-bifluoren, 6,57 g (33,2 mmol) Biphenylboronsäure, 331,5 mg (1,264 mmol) Triphenylphosphin und 70,9 mg (0,316 mmol) Palladiumacetat werden in einer Mischung aus 65 ml Toluol und 40 ml wäßriger Natriumcarbonatlösung (2 M) aufgeschlämmt. Unter starkem Rühren wird die Mischung 24 h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 5,87 g (79%). 50 55

Beispiel 25

Synthese von 2,2',7,7'-Tetrakis(biphenyl-4-yl)-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und KPG-Rührer werden 5,5 g 2,2',7,7'-Tetrabromspiro-9-sila-bifluoren, 7,2 g 4-Biphenylboronsäure und 400 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(O), in einer Mischung aus 100 ml Toluol und 50 ml Kaliumcarbonatlösung aufgeschlämmt. Unter Rühren mit einem KPG-Rührer und Schutzgasüberlagerung wird die Mischung 8 h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung wird das Produkt abgesaugt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet. Im Filtrat wird die Toluol-Phase abgetrennt und die wäßrige Phase einmal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert, man erhält so eine zweite Fraktion des Produktes. Die 60 65

beiden Produktfraktionen werden vereinigt (8 g) und in Chloroform gelöst. Die Chloroformlösung wird mit Aktivkohle aufgekocht und über eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert. Nach dem Einrotieren und Umkristallisation aus Chloroform/Pentan erhält man farblose, unter UV-Beleuchtung blau fluoreszierende Kristalle.

Schmelzpunkt 408°C (DSC).

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 7.14 (d, J = 1,53 Hz, 4H); 7.75 (dd, J = 7.93, 1.53 Hz, 4 H); 8.01 (d, J = 7.93 Hz, 4 H); 7.34 (dd, J = 7.32, 1.37 Hz, 4H); 7.42 (t, J = 7.32 Hz, 8 H); 7.58 (24 H).

Beispiel 26

Synthese von 2,2',4,4',7,7'-Hexakis(4-biphenyl)-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer werden 1,7 g 2,2',4,4',7,7'-Hexabromspiro-silabifluoren und 3 g 4-Biphenylboronsäure in einer Mischung aus 50 ml Toluol und 50 ml 1 M Kaliumcarbonatlösung aufgeschlämmt. Die Mischung wird unter Stickstoff am Rückfluß gekocht und 115 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium in 5 ml Toluol zugegeben. Die Mischung wird unter Rühren 7 h am Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wird die abgekühlte Lösung abfiltriert und das Filtrat 2 x mit Wasser ausgeschüttelt (zur besseren Phasentrennung wird Chloroform zugesetzt. Die Organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, über eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert und anschließend einrotiert. Zur weiteren Reinigung wird aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Man erhält 2 g (80%) farblose, unter UV-Beleuchtung blau fluoreszierende Kristalle.

Beispiel 27

Synthese von 2,2'-Bis[(5-(p-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren aus 9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren-2,2'-dicarbonsäurechlorid und 5-(4-t-Butylphenyl)tetrazol

27a) Synthese von 5-(4-t-Butylphenyl)tetrazol

In einem 250 ml Rundkolben mit Rückflußkühler werden 4,9 g p-t-Butylbenzonitril, 3,82 g Lithiumchlorid und 5,85 g Natriumazid und 8,2 g Triethylammoniumbromid in 100 ml DMF für 8 h auf 120°C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird 100 ml Wasser zugesetzt und im Eisbad mit verd. Salzsäure versetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr fällt. Es wird abgesaugt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus Ethanol/Wasser liefert 4,4 g farblose Kristalle.

27b) 9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren-2,2'-dicarbonsäurechlorid

In einem 100 ml Kolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr werden 2,1 g (5 mmol) 9,9'-Spiro-9-sila-bifluoren-2,2'-dicarbonsäure, gemäß Beispiel 15, mit 20 ml (frisch destilliertem Thionylchlorid) und 3 Tropfen DMF, 4 h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung wird der Rückflußkühler gegen eine Destillationsbrücke ausgetauscht und überschüssiges Thionylchlorid wird im Vakuum abdestilliert, dem Rückstand werden 40 ml Petrolether (30° – 60°C) zugesetzt und abdestilliert, zurück bleibt das kristalline Säurechlorid.

27c) 2,2'-Bis[(5-(p-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren

Dem Säurechlorid werden gemäß Beispiel 27.b 2,0 g (11 mmol) 5-(4-t-Butylphenyl)tetrazol gelöst in 20 in wasserfreiem Pyridin zugesetzt und unter Schutzgas 2 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wird die Mischung in 200 ml Wasser gegeben und 2 h stehen gelassen. Das ausgefallene Oxadiazolderivat wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird über Kieselgel mit Chloroform/Essigester (99 : 1) chromatographiert und aus Chloroform/Pentan umkristallisiert. Man erhält 2,3 g farblose Kristalle.

Beispiel 28

2,2',7,7'-Tetrakis-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren; gemäß Beispiel 24 wird in Chloroform gelöst (30 mg/ml) und mittels Spin-coating (1000 upm) auf einen mit Indium/Zinn-Oxid (ITO) beschichteten Glaträger aufgebracht, wobei ein homogener, transparenter Film gebildet wird. Auf diesen Film wird durch Vakuumbedampfung eine Elektrode aus Mg/Ag (80/20) aufgebracht. Beim Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen der ITO-Elektrode und der Metallelektrode, wobei die Metallelektrode negativ gegenüber der ITO-Elektrode gepolt ist, wird eine blaue Elektrolumineszenz beobachtet.

Beispiel 29

Gemäß Beispiel 28 werden weitere Meßzellen durch Aufdampfen im Vakuum auf eine ITO-Schicht (30 Ohm) hergestellt, wobei folgende Parameter erhalten wurden:

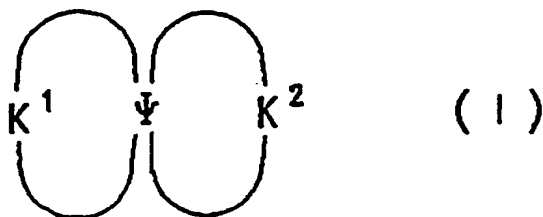
Dicke der 2,2',7,7'-Tetrakis-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spiro-9-sila-bifluoren-Schicht $a_1 = 60$ nm,
Dicke der Aluminiumtris(8-oxychinolin)-Schicht: $b_1 = 20$ nm,
Dicke der Al + Mg (3%) -Schicht: $c_1 = 135$ nm,
Analoge Meßzelle:

$a_2 = 60 \text{ nm}$, $b_2 = 0 \text{ nm}$,
 $a_3 = 41 \text{ nm}$, $b_3 = 150 \text{ nm}$.

Alle drei Meßzellen zeigen blaue Elektrolumineszenz.

Patentansprüche

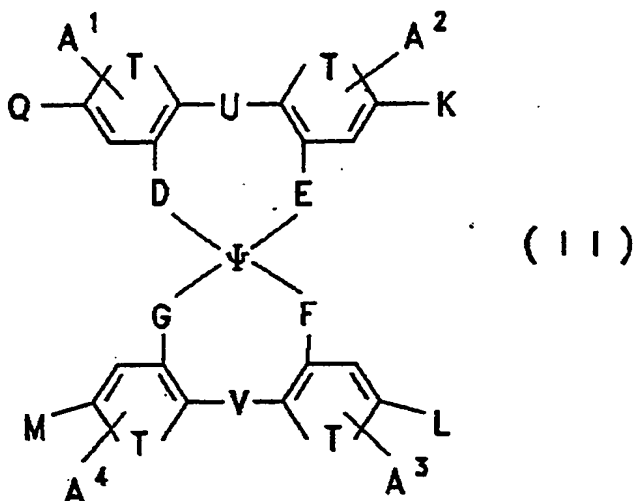
1. Verwendung von Heterospiroverbindungen der allgemeinen Formel (I),



wobei

Ψ ein Element der 4. Hauptgruppe des Periodensystems mit Ausnahme von Kohlenstoff bedeutet und K^1 und K^2 unabhängig voneinander konjugierte Systeme bedeuten, in Elektrolumineszenzvorrichtungen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Heterospiroverbindung der allgemeinen Formel (II) eingesetzt wird,



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Ψ ist Si, Ge, Sn;

D, E, F, G sind gleich oder verschieden $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$ oder eine chemische Bindung;

U, V sind gleich oder verschieden $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$, $-\text{SiR}^1\text{R}^2-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CR}^4=\text{CR}^5-$ oder chemische Bindung, mit der Maßgabe, daß entweder U oder V $-\text{CR}^1=\text{CR}^2-$ oder chemische Bindung ist;

T ist $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$, $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{CA}^5=\text{CA}^6-$, $-\text{CH}=\text{CA}^7-$, vorzugsweise $-\text{CH}=\text{CH}-$;

K, L, M, Q sind gleich oder verschieden, cyclische oder acyclische Kohlenwasserstoffreste, die auch Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff und/oder Schwefel, enthalten können und durch konjugierte Elektronensysteme gekennzeichnet sind;

A^1 , A^2 , A^3 , A^4 können gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie K, L, M, Q haben oder sind Wasserstoff, Fluor oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 15 C-Atomen, der auch Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff oder Fluor enthalten kann; vorzugsweise eine lineare, verzweigte und/oder Cyclen enthaltende Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylloxycarbonylgruppe, $-\text{CF}_3-$, $-\text{CN}-$, $-\text{NO}_2-$, $-\text{NR}^6\text{R}^7-$, $-\text{Ar}$ oder $-\text{O}-\text{Ar}$;

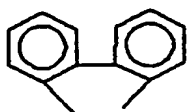
R^1 , R^2 , R^3 sind gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei R^1 und R^2 zusammen auch einen gegebenenfalls substituierten Ring bilden können;

R^4 , R^5 haben, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie R^1 ,

R^2 , R^3 oder sind Fluro oder $-\text{CF}_3$;

R^6 , R^7 sind gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 C-Atomen, der aliphatisch oder aromatisch, linear oder verzweigt sein kann und auch alicyclische Elemente enthalten kann, vorzugswei-

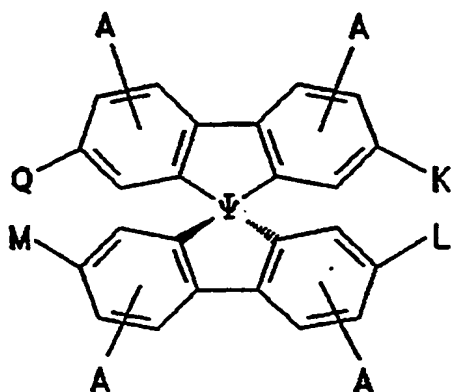
se Methyl, Ethyl, t-Butyl, cyclohexyl, 3-Methylphenyl; oder R^6 und R^7 bilden zusammen einen Cyclus, vorzugsweise



Ar ist ein aromatischer Rest mit bis zu 22 C-Atomen, vorzugsweise Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, wobei jede dieser aromatischen Reste mit einem oder zwei Gruppen R^4 , R^5 substituiert sein kann;

Q und A^1 , K und A^2 , L und A^4 , M und A^3 können auch jeweils zu einem Ring zusammengeschlossen sein, der gesättigt, partiell ungesättigt oder maximal ungesättigt sein kann, wobei bevorzugt ein anelliert aromatisches Ringsystem vorliegt.

3. Verwendung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Heterospiroverbindung der Formel (III) eingesetzt wird,

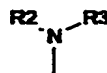
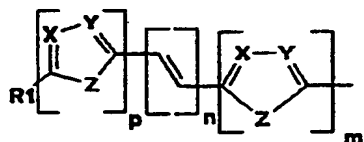
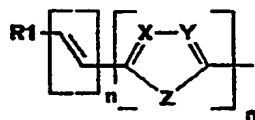
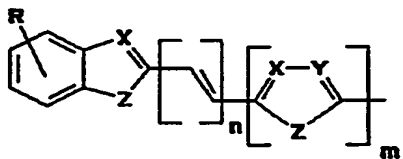
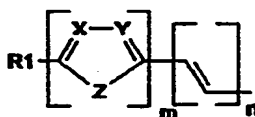
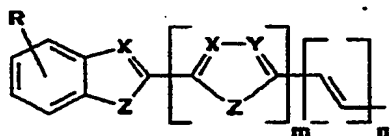


(III)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Ψ Si oder Ge;

K, L, M, Q, A sind gleich oder verschieden



und A kann auch, gleich oder verschieden die gleichen Bedeutungen wie R haben;

R kann, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie K, L, M, Q haben oder ist $-H$, eine lineare oder verzweigte Alkyl, Alkoxy oder Estergruppe mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 15, besonders bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, $-CN$, $-NO_2$, $-NR^2R^3$, $-Ar$ oder $-O-Ar$;

Ar ist Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, wobei jede dieser Gruppen einen oder zwei Reste R tragen kann,

4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Heterospirobifluorenderivat der Formel (IIIa) bis (IIIg) eingesetzt wird,
 IIIa) $K = L = M = Q$ und ist aus der Gruppe:

Chemical structures of the four compounds are shown below:

- (a) C=Cc1ccc(cc1)-c2ccccc2 (trans-stilbene)
- (b) Cc1c[nH]c2ccccc12 (2-methylindole)
- (c) Cc1c[nO]c2ccccc12 (2-methylisobenzoxazole)
- (d) Cc1c[nO]c(c1)-c2ccccc2 (2-phenylisoxazole)

CC1=CC=C(C=C1)C2=NNC(=O)N2
C1=CC=C(C=C1)C(=C(C=C1))C2=CC=CC=C2
RN1C=CC=CC=C1

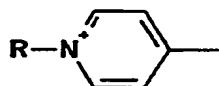
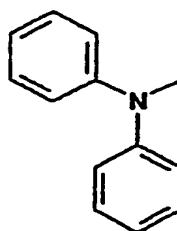
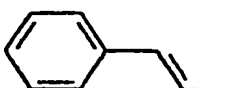
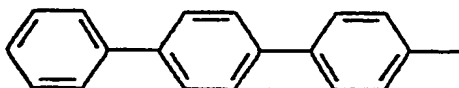
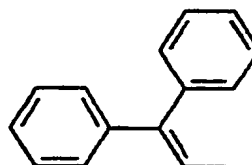
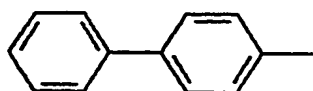
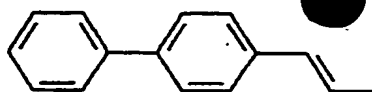
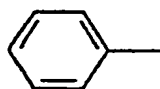
IIIb) $K = M = H$ und $Q = L$ und ist aus der Gruppe:

Chemical structures of the three compounds are shown below:

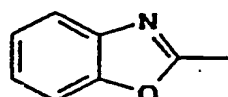
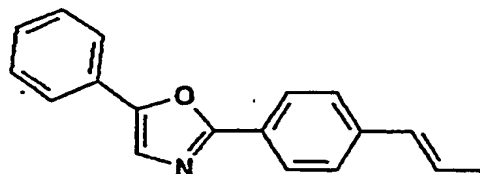
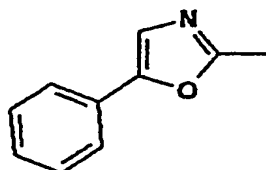
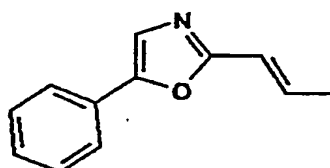
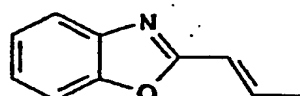
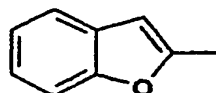
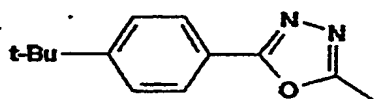
- (a) C=CC1=CC=CC=C1C2=CC=CC=C2 (trans-stilbene)
- (b) CC1=CNC(=O)C1c2ccccc2 (2-methyl-5-phenylisoxazole)
- (c) C=CC1=CNC(=O)C1c2ccccc2 (2-phenyl-5-vinylisoxazole)

65

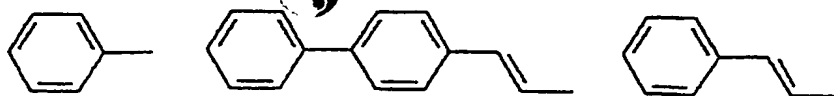
27



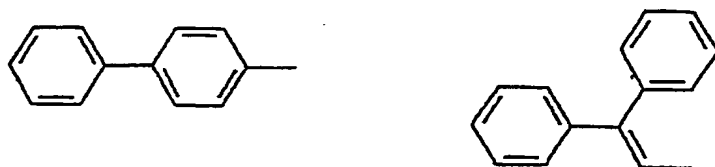
R = Alkyl, C₂H₄SO₃—
und Q = L und ist aus der Gruppe:



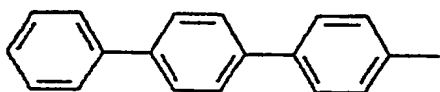
III d) K = M und ist aus der Gruppe:



5



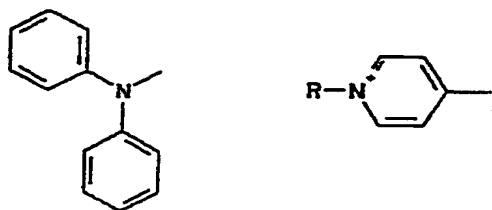
10



15

und Q = L und ist aus der Gruppe:

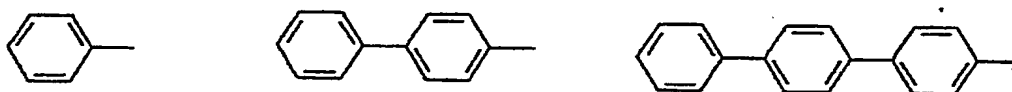
20



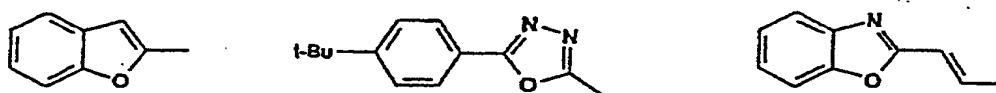
25

R = Alkyl, C₂H₄SO₃–
IIIe) K = L = H und M = Q und ist aus der Gruppe:

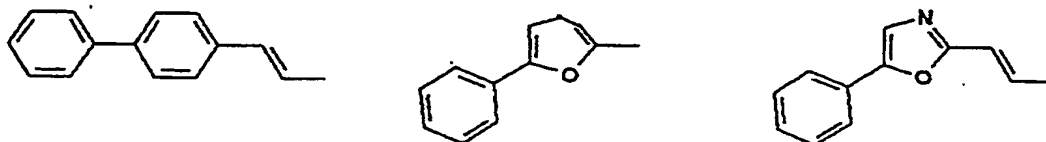
30



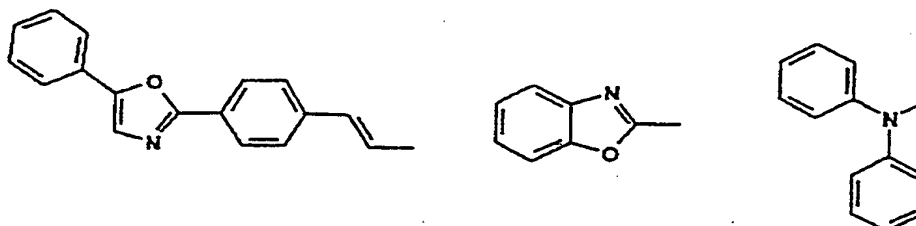
35



40



45



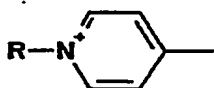
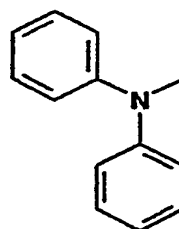
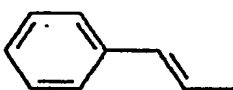
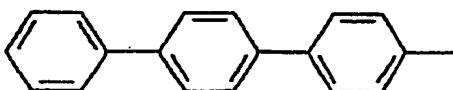
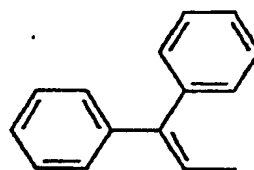
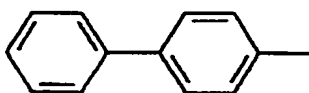
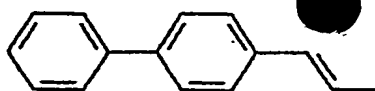
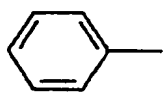
50

55

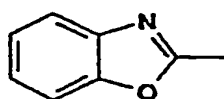
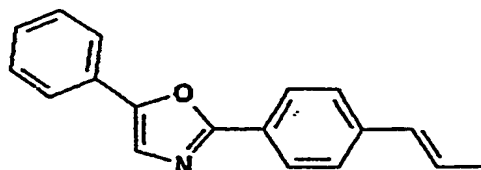
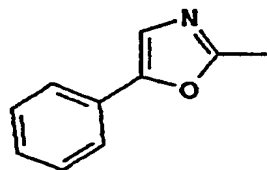
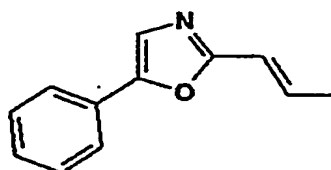
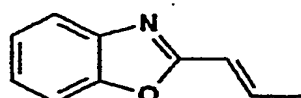
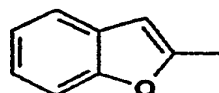
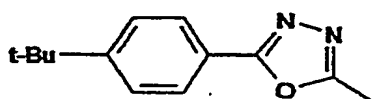
III f) K = M und ist aus der Gruppe:

60

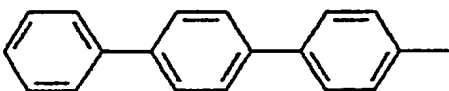
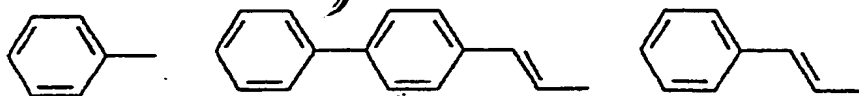
65



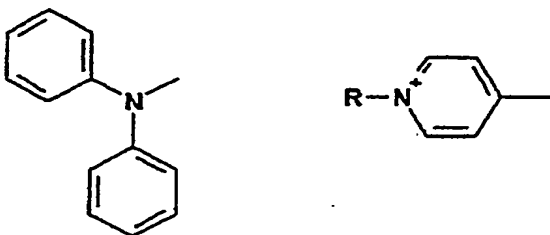
R = Alkyl, C₂H₄SO₃⁻
und M = Q und ist aus der Gruppe:



IIIg) K = L und ist aus der Gruppe:

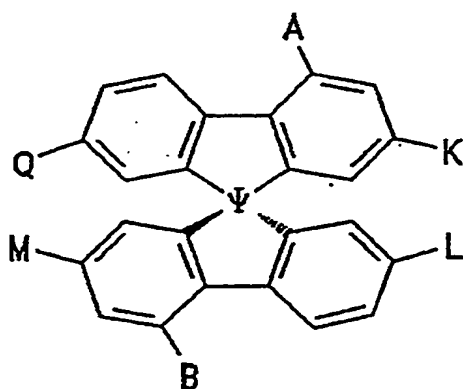


und M = Q und ist aus der Gruppe:



R = Alkyl, C₂H₄SO₃—.

5. Heterospiroverbindung der Formel (IV),

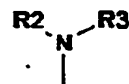
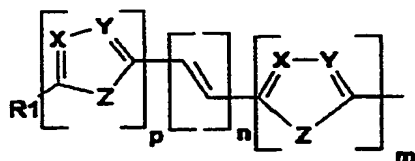
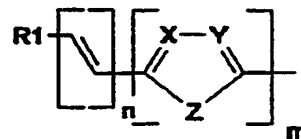
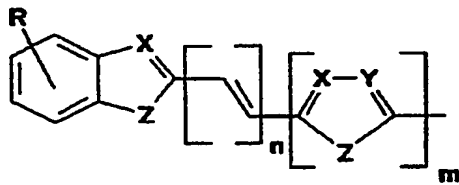
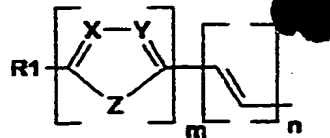
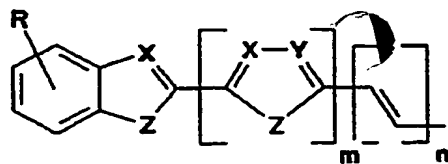


(IV)

wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:

Ψ ist Si, Ge oder Sn;

A, B, K, L, M, Q sind gleich oder verschieden



und A, B können auch gleich oder verschieden eine lineare oder verzweigte Alkyl-, Alkyloxy- oder Estergruppe mit 1 bis 32 C-Atomen, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{Ar}$ oder $-\text{O}-\text{Ar}$ sein;

R ist $-\text{H}$, eine lineare oder verzweigte Alkyl, Alkoxy oder Estergruppe mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 15, besonders bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NR}^2\text{R}^3$, $-\text{Ar}$ oder $-\text{O}-\text{Ar}$;

Ar ist Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, wobei jede dieser Gruppen einen oder zwei Reste R tragen kann;

m, n, p sind 0, 1, 2 oder 3;

X, Y sind gleich oder verschieden CR, N;

Z ist $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^1-$, $-\text{CR}^1\text{R}^4-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$;

R^1 , R^4 können, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie R haben;

R^2 , R^3 sind gleich oder verschieden H, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, $-\text{Ar}$ oder 3-Methylphenyl.

6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Heterospiroverbindung als lichtemittierende Schicht dient.

7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Heterospiroverbindung als Transportschicht dient.

8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Heterospiroverbindung zur Ladungsinjektion dient.

9. Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine aktive Schicht, die eine oder mehrere Heterospiroverbindungen der Formel (I) bis (III) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 enthält.

10. Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Schicht eine lichtemittierende Schicht ist.

11. Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Schicht eine Transportschicht ist.

12. Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Schicht eine Ladungsinjektionsschicht ist.